published on June 30, 1969



日本国特許庁



⑩特

❷公告 昭和44年(1969)6月30日

発明の数 1

(全4頁)

1

❷結晶化法による燐酸の精製法

20特 願 昭40-56329

29出 昭40(1965)9月16日

79発 明 者 新川正明

東京都中野区沼袋2の28の37

同 相原修

同所

B 首座議

宫古市中谷地10

创出 人 ラサ工業株式会社

東京都中央区京橋1の2の7

代 表 者 吉見厳

代 理 人 弁理士 野本慶造

図面の簡単な説明

第1図は燐酸-水系の状態図、第2図は本発明 において使用する結晶装置を示す。

発明の詳細な説明

を不純物として含有する燐酸(例えば湿式法によ る燐酸)より結晶化法によつて試薬級の純燐酸を 製造する方法である。

従来、不純物含有燐酸(例えば湿式法による燐 び溶剤抽出法等が知られている。

イオン交換樹脂法は精製燐酸濃度が低く、用途 によつては精製後腰縮を行わねばならない為、磯 稲装置材質よりの製品汚染が問題となり必ずしも は、塩酸の共存が必要であり、安価な塩素源(例 えば廃塩酸)等が利用できる立地条件が必要であ り、また、可燃性溶剤を使用する関係上、火災の 危険性が高い等の欠点を有している。

ととろで、理論的には結晶化法は最も優れてい 35 る方法であるが、現在では工業化されていない。

その理由はH_s PO₄ -H₂O系の溶解度曲線より 明らかなるどとく(第1図参照)、工業化に適し

た収率で結晶を得る為には80%H。 PO₄ 以上の 濃度まで濃縮を行わねばならず、この場合の濃縮 温度は150℃程度が必要となり、この結晶化前 の加熱が、他方において結晶化速度に著 しい悪影 5 響を与え、130℃またはそれ以上に加熱した酸 では結晶化に長時間を必要とする為である。

本発明は前記結晶化速度に悪影響を与える原因 につき種々研究した結果、次配の知見を得た。

即ち、燐酸の結晶化精製法において、原料燐酸 10 濃縮時に結晶化速度におよぼす因子(主として夾 雑不純物)を除去し得れば、結晶化法による燐酸 の工業的精製法が可能となるであろうとの想定の 下に不純物を含有する燐酸に適当な酸化剤を作用 せしめ、夾雑無機化合不純物中(1)酸化濃縮時に溶 15 解度差により析出沈殿して来るもの(例えは燐酸 カルシウム、硫酸カルシウム、クロム、バナシウ ム、マンガン化合物等)は濾過工程で除去され、 (2)なお、イオン化している無機化合不純物は後工 程における晶析操作により各イオン固有の分配係 本発明は各種の無機および有機化合物の相当量 20 数に従つて分離精製され、夾雑有機化合物はCO, 002として除去し得、加熱濃縮時に一部生成した 縮合燐酸は分離されてオルト燐酸に変じ得ること に成功し本発明を完成したものである。

かくして、本発明においては特定条件下におい 酸)の精製法としては、イオン交換樹脂法、およ 25 て、連続結晶装置(第2図参照)を使用して工業 化を可能ならしめ得たものである。

次に本発明を工程順に詳細に説明する。

(1) 前処理工程

常法に従い、ソーダ塩を用いて脱弗し、また、 **理想的な方法とはいえない。また、溶剤抽出法で 30 カルシウム塩またはバリウム塩を用いて脱硫を行** う。

> かくして得た脱硫、脱弗燐酸は濃縮工程へ移行 する。

(2) 濃縮分解工程

既知の如何なる濃縮法を採つても燐酸中に含ま れる有機化合物を除去することは困難であり、か つ、燐酸中にクロム、バナジウム、マンガン等が 不純物として含まれている場合、ppmの存在で着

色原因となるものである。しかし、本発明者は、 酸化剤を使用して前配有機化合物はCO,CO。に まで酸化駆逐するとともにクロム、パナジウム、 マンガン等は高酸化物 (C₂ O₃ , V₂ O₅ , Mn O₃) にすると淡色化し得ることを発見した。

また、一方、結晶化前の加熱が結晶化速度に著 しい影響を与える他の因子として燐酸中に含まれ る前記不純物が触媒的作用をも行い加熱により高 分子物質を生成し、液粘度を増加せしめ、また、 高濃度において局部的に加熱された燐酸は一部縮 10 において、解決する事を得たのである。 合を行つて結晶化速度に悪影響を与えるものであ ることを知つた。

本発明においてはこれ等の因子の除去に酸化剤 を使用することによつて結晶化法による燐酸の精 製法の工業化を完成したものである。即ち、本発 15 メーター2、循環ポンプ3、ローターメーター4 明において、高濃度燐酸中に酸化剤をとかしこん でも酸化剤自身は変化しない特徴があり、そのよ うな状態で、各種物質に作用させると高濃度燐酸 自身の強い分解力と酸化剤の無水に近い状態にお ける酸化作用の両者の協力により、今まで水溶液 20 分離機7において分離される。 中の反応では不可能または不完全と思われた酸化 分解反応を完全ならしめ得たものである。

即ち、燐酸の加熱濃縮時に少量のHNO。を添加 すれば、高温になるに従つて次式のごとく分解す るものであつて、

$$2HNO_3 \rightarrow H_2 O+NO_3 +NO_2 \rightarrow NO+O$$

$$\downarrow \qquad \qquad \qquad NO_2 + O$$

$$\downarrow \qquad \qquad \qquad NO+O$$

用により、HNOsがNOs、NOsに分解し同時に 発生機の酸素を放出する。これにより、燐酸中の 有機化合物は分解されてCOまたはOO。となり 揮散する。

され、オルト燐酸になるものである。

添加した酸化剤はその目的を達した後、燐酸中 に残存することは好ましくない。しかしあまり早 く揮散してしまえば揮散後に生成する不純物を除 去することができない。この為酸化剤の分解およ 40 の組成は次のごとくである。 び不純物との反応、揮散の時期ができるだけ一致 するものを選択使用することが必要である。従つて酸 化剤としては硝酸、硝酸塩または過塩素酸、過塩素 酸塩が好適であるが、例えば、過酸化水素等は分 解および揮散が速やかすぎて不適当である。なお、45 調節し、循環母液の加熱温度は10℃とする。

これ等の酸化剤は燐酸が所定の温度に達する以前、 なるべく100℃に達する以前に添加しなければ ならない。さもなければ、添加と同時に爆発的に 分解反応をおこし、事実上、操作が不可能となる 5 からである。

(3) 結晶工程

燐酸の結晶化精製は、既知の事実であるが、前 記のごとく結晶化速度の点で、工業 化 の場 合に 困難を感じていた。この点は上述の通り濃縮工程

本発明においては、第2図に示す連続流動結晶 装置を使用した。

即ち第2図において、原液槽より送られる濃縮 分解工程を経た燐酸原液は、ポンプ1、ローター を経て、冷却器5に至る。ここにおいて0℃前後 まで冷却された過飽和溶液は連続結晶装置 6 に流 入する。

該装置内において生成した結晶は器底より遠心

結晶母液は循環ポンプ3を経て、循環せしめる。 次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

3 0% P₂ O₅ の湿式燐酸 6 0 0 kg (遊離硫酸濃 25 度 5%) に無水芒硝100 kgおよび燐鉱石(CaO 39%、P2O527%)190kgを添加し、約 80℃で1時間反応せしめ、遠心分離機にて沈殿 物を濾別する。かくして脱硫、脱弗燐酸(30% P2 O5換算)605kgを得た。この脱硫、脱弗燃 即ち、高濃度燐酸の高温下における強力な脱水作 30 酸30% P2 O5 6 0 5 kgに対し、1.5 重量%の 60%濃硝酸を添加し140~150cまで加熱 濃縮を行う。容器材質は耐酸ガラスライニング製 またはカーペイト製容器を使用した。約80cよ り CO₂ および NO₂ の発生が認められ、約120 また、一部生成した縮合燐酸もその結合が切断 35 ~130℃において最も著しい。この分解反応は 約140℃でほとんと終了した。

> ここに得られた濃縮液中の析出物はリーファイ ルターまたはウルトラフイルターをけい藻土コー テインクしたもので濾過を行う。濾過後の濃縮液

> P₂ O₅ 6 3%, Fc 0.7 8%, A1 0.3 6%, SO₄ 0.035%, CaO 0.11%, Or 0.1 1%, As 0.31% 結晶操作条件としては、操作温度 0 で母液に F配 原液を8℃の過飽和度を維持するように給液量を

5

かくして、 7.5 × 4.0 maの結晶を連続的に得る ことを得た。(128kg/8時間)

即ち、第1図の状態図より判明するごとく供給 量の約60%のP₂Osが結晶としてとり出され不 純物のほとんどは40%の排液中へ残留する。結 5 Fe 晶と液との分離は遠心分離機を使用する。なお、 系外へ排出された排液(81%H₃PO₄78kg) は肥料原料として使用される。

(第1回結晶組成)

平均粒 7.5 短軸 4.0 0.0 5 6% . Al 0.0 0 4 2% . SO4 0.0040%, CaO 0.0010%, 0.0 1 3%, As 0.0 0 8 1%, 実施例 2

実施例1にて得られる結晶128kgを加熱(9015特許請求の範囲 ℃)溶解し、結晶化操作を行つた。操作温度0℃、 母液に原液(第1回結晶の加熱溶解液)を 0.7℃ の過飽和度を保つように給液量を調節し循環母液。 の加熱温度は5℃で行つた。かくして第2回結晶 として、124kgを得た。結晶排液は濃縮後第1 20 るとともに生成夾雑する縮合燐酸をオルトリン酸 回結晶原液として使用する。

〔第2回結晶組成〕

0.0 0 6 3% , Al 0.00050%. 804 0.0010% . OaO trace, 0.0 0 1 2% , As 0.0 0 6 6% , Cr 実施例 3

実施例2にて得られた結晶を加熱溶解し、結晶

化操作を行つた。操作条件および収率は実施例2 と同様であり、結晶排液は第2回結晶原液として 使用する。

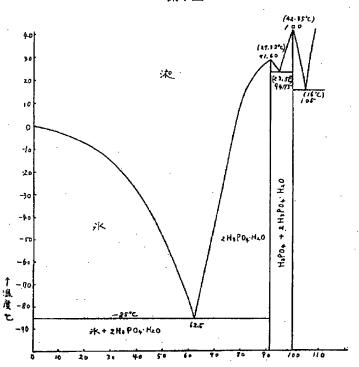
〔第3回結晶組成〕

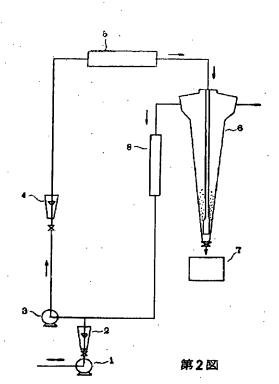
0.0 0 1 7%, AI 0.00021%, SO4 0.00060%, CaO トレース, 0.0 0 0 7% . As 0.0052%. なお、上記のごとく結晶精製において As を除 く他の不純物はJIS 1級に合格する価が得られ 10 たが As のみは結晶法によつては JIS 1級規格 まで低減することは困難である。

この為、後処理工程としてH,S による脱砒操 作を行い、 As 0.0.001~0.0001%まで 低下せしめた。

無機および有機化合物を不純物として含有す る湿式法燐酸に硝酸または硝酸塩、過塩素酸また は渦塩素酸塩その他適当な酸化剤の一を添加し、 加熱機縮を行い夾雑有機化合物を酸化揮散せしめ に転換せしめ、無機不純物中酸化濃縮によつて不 溶性化する化合物は不溶性とし、溶解度差を利用 して分離した後結晶化精製を行つて、被精製系中 に存在する溶存不純物より純粋なオルトリン酸結 25 晶を分離することを特徴とする結晶化法による機 酸精製法。

第1図





(第2産業部門) 特許異議申立による公報の訂正 (昭和46年5月4日発行)

昭和40年特許願第40743号の明細書(特公昭44-1815号、昭44·1·27発行の特許 公報2-2376号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

一特許第594159号—

12 B 1 12 B 112

記

第1頁左段下から10及び第2行左段下から2行目「し2」を「して」と補正する。

昭和40年特許願第56329号の明細書(特公昭44-14692号、昭44・6・30発行の特 許公報2-2480号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

一特許第594169号-

記

15 B 53

「特許請求の範囲」の項を「1 無機および有機化合物を不純物として含有する湿式法燐酸に硝酸または硝酸塩、過塩素酸または過塩素酸塩その他適当を酸化剤の一を添加し、加熱機縮を行い夾雑有機化合物を酸化類散せしめるとともに生成夾雑する高粘度の原因、従つて結晶化阻害の原因となるべき縮合燐酸を形成する結合を切断してそれをオルトリン酸に転換せしめ、無機不純物中酸化濃縮によって不溶性化する化合物は不溶性とし、溶解度差を利用して分離した後結晶化精製を行って、被精製系中に存在する溶存不純物より純粋なオルトリン酸結晶を分離することを特徴とする結晶化法による燐酸精製法可と補正する。

昭和36年特許願第35644号の明細書(特公昭38-10037号、第四41-3952号、昭38・6・22発行の特許公報2-1049号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

一特許第594501号-

25 H 62 25 H 05

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 あらかじめ形成された合成線状ポリアミドに、(A)0.001~1重量%の燐酸又は燐酸金属塩と、(B)0.01~2重量%のアルカンカルポン酸、アルカンジカルポン酸又はそれらの元素周期律表第Ia族又は第II族の金属の塩とを添加して熔融粘度を安定化した合成線状ポリアミド。」と補正する。
- 2 第1頁左段第21行「・・・・・ ととにある。」の次に「あらかじめ形成された合成線状」を挿入する。
- 3 第1頁左段下から11、及び同頁右段下から7、第3頁右段下から3行目「I族」を「Ia族」と 補正する。
- 4 「発明の名称」の末尾「及びその製造法」を削除する。